ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 12 AVRIL 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Physique cosmique du Collège de France, pour la première ligne, M. *Alexandre Dauvillier* obtient 30 suffrages contre 1 à M. *Charles Bertaud*. Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Charles Bertaud* réunit l'unanimité de 29 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre Secrétaire d'État à l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **ALEXANDRE DAUVILLIER**.
En seconde ligne........... M. **CHARLES BERTAUD**.

CORRESPONDANCE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la Mécanique ondulatoire des corpuscules élémentaires*. Note [1] de M. **BERNARD KWAL**.

3. ÉQUATIONS SECONDAIRES. — *b. Équations mixtes ou combinées* peuvent être formées pour $j > 1/2$, en combinant entre eux les différents systèmes d'équations primaires et, l'on obtient 2^{2j-1} combinaisons. Ainsi pour $j = 1$ faut-il considérer deux systèmes combinés

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{ll} \mathrm{I}\left\{\begin{array}{lll} (\partial_t+[1\times 1\times S^{1/2}])\psi=-i\varkappa[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^*, & \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1\alpha_2}=\varkappa\varphi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}, & \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}, \\ (\partial_t+[\sigma_3\times 1\times S^{1/2}])\psi=-i\varkappa[\sigma_1\times 1\times 1]\psi, & \mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi_{\alpha_1\alpha_2}=\varkappa\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}, & \mathcal{D}_{\alpha_2\dot\beta_2}\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}; \end{array}\right. \\ \mathrm{II}\left\{\begin{array}{lll} (\partial_t+[\sigma_3\times 1\times S^{1/2}])\psi=-i\varkappa[\sigma_1\times 1\times 1]\psi, & \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1\alpha_2}=\varkappa\varphi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}, & \mathcal{D}_{\alpha_1\dot\beta_1}\varphi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}, \\ (\partial_t+[1\times S^{1/2}\times 1])\psi=-i\varkappa[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^*, & \mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi_{\alpha_1\alpha_2}=\varkappa\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}, & \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\varphi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}. \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Pour $j = 3/2$ il existe quatre systèmes combinés dont, faute de place ici,

---

[1] Séance du 8 mars 1943. Voir la Note ci-dessus p. 548.

nous n'écrirons que deux

$$(\text{12-I})\quad\left\{\begin{array}{l}
(\partial_t+[\sigma_3\times 1]\times[1\times 1\times S^{1/2}])\psi=-i\varkappa[1\times\sigma_1]\times[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^\star,\\
(\partial_t+[1\times\sigma_3]\times[1\times S^{1/2}\times 1])\psi=-i\varkappa[\sigma_1\times 1]\times[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^\star,\\
(\partial_t+[\sigma_3\times\sigma_3]\times[S^{1/2}\times 1\times 1])\psi=-i\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1]\times[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^\star;\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3},\qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2\dot\beta_3},\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3},\qquad \mathcal{D}_{\alpha_2\dot\beta_2}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3},\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_3\alpha_3}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3},\qquad \mathcal{D}_{\alpha_3\dot\beta_3}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3};\\
\mathcal{D}_{\alpha_3\dot\beta_1}\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3},\qquad \mathcal{D}_{\alpha_1\dot\beta_1}\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3},\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2\dot\beta_3},\qquad \mathcal{D}_{\alpha_2\dot\beta_2}\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3},\\
\mathcal{D}_{\alpha_3\dot\beta_3}\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3},\qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_3\alpha_3}\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2\dot\beta_3};
\end{array}\right.$$

$$(\text{12-II})\quad\left\{\begin{array}{l}
\partial_t+[1\times 1]\times[1\times 1\times S^{1/2}]\psi=-i\varkappa[1\times\sigma_1]\times[\sigma_2\times\sigma_2\times\sigma_2]\psi^\star,\\
\partial_t+[\sigma_3\times\sigma_3]\times[1\times S^{1/2}\times 1]\psi=\varkappa[\sigma_1\times 1]\times[1\times 1\times 1]\psi R,\\
\partial_t+[1\times\sigma_3]\times[S^{1/2}\times 1\times 1]\psi=\varkappa[\sigma_1\times\sigma_1]\times[1\times 1\times 1]\psi R;\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3},\qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2\dot\beta_3},\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}R,\qquad \mathcal{D}_{\alpha_2\dot\beta_2}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}R,\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_3\alpha_3}\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}R,\qquad \mathcal{D}_{\alpha_3\dot\beta_3}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}R;\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1\dot\beta_2}{}_{\alpha_3},\qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_1\alpha_1}\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2}{}^{\dot\beta_3},\\
\mathcal{D}_{\alpha_2\dot\beta_2}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}R,\qquad \mathcal{D}^{\dot\beta_2\alpha_2}\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}R,\\
\mathcal{D}^{\dot\beta_3\alpha_3}\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2\dot\beta_3}R,\qquad \mathcal{D}_{\alpha_3\dot\beta_3}\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\dot\beta_3}=\varkappa\psi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}R.
\end{array}\right.$$

Dans les deux autres systèmes ce sont soit les fonctions $\psi^{\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3}$ et $\psi_{\alpha_1\alpha_2}{}^{\beta_2}$ soit les fonctions $\psi^{\dot\beta_1}{}_{\alpha_2\alpha_3}$ et $\psi_{\alpha_1}{}^{\dot\beta_2}{}_{\alpha_3}$ qui figurent dans deux des termes de masse (désignés par la lettre R) sans être conjuguées complexes des fonctions figurant dans les membres de gauche.

D'une manière générale, lorsque $2j$ *est un nombre impair*, les systèmes combinés font intervenir 0, 2, 4, ..., $2j-1$ termes de masse du type R, le nombre de systèmes avec $2k$ termes R étant égal à $C_{2j-1}^{2j-2k-1}$. Les $2j$ fonctions qui interviennent dans les systèmes à $2k$ termes R sont les suivantes : 1 fonction $\psi_{\alpha_1}\ldots\psi_{\alpha_{2j}}$, k fonctions de la forme

$$\psi_{\alpha_1}\ldots{}^{\dot\beta_{ln_1}}\ldots{}_{\alpha_{2j}},\qquad \left(\sum_{n=0}^{k}C_{2j-1}^{2j-2n-1}+1\leqq l\leqq\sum_{n=0}^{k-1}C_{2j-1}^{2j-2k-1}\right),$$

$2j-k$ fonctions de la forme

$$\psi^{\dot\beta_1}\ldots{}_{\alpha_{lm_1}}\ldots{}^{\dot\beta_{2j}}\qquad (n=1\ldots k,\ m=k+1,\ \ldots,\ 2j),$$

C_k^2 f. de la forme $\psi_{\alpha_1}\ldots{}^{\dot\beta_{ln_1}}\ldots{}^{\dot\beta_{ln_2}}\ldots{}_{\alpha_{2j}}$, C_{2j-k}^2 f. de la forme $\psi_{\alpha_1}\ldots{}^{\dot\beta_{lm_1}}\ldots{}^{\dot\beta_{lm_2}}\ldots{}_{\alpha_{2j}}$, $C_k^1 C_{2j-k}^1$ f. de la forme $\psi^{\dot\beta_1}\ldots{}_{\alpha_{ln_1}}\ldots{}_{\alpha_{lm_1}}\ldots{}^{\dot\beta_{2j}}$ etc. C_k^s f. de la forme $\psi_{\alpha_1}\ldots{}^{\dot\beta_{ln_1}}\ldots{}^{\dot\beta_{ln_s}}\ldots{}_{\alpha_{2j}}$, C_{2j-k}^s f. de la forme $\psi_{\alpha_1}\ldots{}^{\dot\beta_{lm_1}}\ldots\ldots{}^{\dot\beta_{lm_s}}\ldots{}_{\alpha_2}$ si s est pair ou de la forme

$\psi^{\dot\beta_1 \ldots}{}_{\alpha l m_1 \ldots \ldots \alpha l u_s}{}^{\ldots \dot\beta_{2j}}$ si s est pair, $C_k^{s-t} . C_{2j-k}^t$ f. de la forme

$$\psi_{\alpha_1 \ldots}{}^{\dot\beta_{n_s} \ldots \dot\beta_{n_s-t} \ldots \dot\beta_{lm_1} \ldots \ldots \dot\beta_{lm_t}}{}_{\ldots \alpha_{2j}}$$

si t est pair ou de la forme $\psi^{\dot\beta_1 \ldots}{}_{\alpha_{n_s} \ldots \ldots \alpha_{n_s-t} \ldots \alpha_{lm_1} \ldots \ldots \alpha_{lm_t}}{}^{\ldots \dot\beta_{2j}}$ si t est impair.

Lorsque $2j$ *est un nombre pair*, il existe $1, 2, \ldots, 2j-1$ termes de masse du type R et les $2j$ fonctions qui figurent dans les systèmes à $2k-1$ termes R peuvent être classées de la même manière que précédemment.

c. *Équations mixtes-composées.* — A partir de chaque système mixte nous pouvons former des systèmes composés, caractérisés par les termes de masse uniquement du type R. On démontre que, pour chaque valeur de j, les 2^{2j-1} systèmes mixtes-composés du même degré sont équivalents entre eux. Ainsi n'existe-t-il qu'un seul système mixte-composé indépendant, qui pour $j=1$ s'identifie avec le système d'équations de la théorie du photon de M. Louis de Broglie et pour $j=2$ avec le système d'équations de Mme Tonnelat.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'attaque anodique du fer et la formation d'un boro-ferrite par électrolyse ignée.* Note de MM. **Jean-Lucien Andrieux** et **Georges Weiss**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les produits qui se forment en électrolysant les composés oxygénés à l'état fondu, au moyen d'une baguette de fer servant d'anode, sont de nature très variée : leur composition dépend surtout de celle des bains employés. Voici quelques-uns des résultats obtenus en prenant comme bains d'électrolyse le peroxyde de sodium, la soude et le métaborate de sodium.

Le dispositif expérimental est celui que nous avons employé dans nos recherches antérieures [1] : un creuset en fer ou en carbone amorphe de 48^{mm} de diamètre intérieur et 45^{mm} de profondeur fonctionne comme cathode. L'anode est constituée par une tige en fer de 4^{mm} de diamètre qui plonge de 20^{mm} environ dans le bain fondu; comme elle est rapidement oxydée pendant l'expérience, on l'enfonce progressivement, de façon à maintenir l'intensité du courant et la température à des valeurs sensiblement constantes.

1° *Attaque anodique du fer dans le peroxyde de sodium fondu.* — Conditions des expériences : creuset cathodique en fer, 450-500°, 12 V, 14 A, durée 1 heure.

La masse rouge obtenue, traitée après refroidissement par une solution de soude, donne une liqueur rouge et un précipité de même couleur. L'analyse de la solution rouge montre qu'elle contient du ferrate de sodium.

Le précipité rouge est formé des deux hydroxydes de fer $Fe^2O^3, H^2O\alpha$ et $Fe^2O^3,H^2O\gamma$. Le premier, non magnétique, est un produit de décomposition du ferrate de sodium formé en majeure partie à l'anode, tandis que le second

---

(1) J.-L. Andrieux, *Thèse*, Paris, 1929.

provient de la décomposition du ferrite de sodium formé dans la région cathodique. L'hydroxyde Fe^2O^3, $H^2O\gamma$ ainsi obtenu vieillit rapidement.

Le produit cathodique ne contient pas de fer métallique, c'est du sodium qui se sépare; l'oxyde Fe^2O^3 joue le rôle d'anhydride.

2° *Attaque anodique du fer dans la soude fondue.* — Conditions des expériences : creuset cathodique en fer, 450-500°, 9 V, 10 A, durée 1 heure.

Le produit cathodique est constitué par du sodium et de la magnétite microcristalline, vieillissant rapidement, répondant à la description donnée par Girard ([2]).

3° *Attaque anodique du fer dans le métaborate de sodium. Préparation d'un boroferrite ferreux basique.* — On électrolyse, dans un creuset en charbon, des bains ayant la composition approximative du métaborate de sodium, obtenu en fondant un mélange en proportions convenables de borax et de carbonate de sodium, avec ou sans addition de fluorure de sodium.

La température est maintenue à 950° environ; l'intensité est de l'ordre de 25 A sous 7 V. L'anode de fer s'attaque rapidement, mais on arrive à maintenir l'intensité sensiblement constante en enfonçant progressivement l'anode. On poursuit l'électrolyse pendant 1 à 2 heures.

Après refroidissement, on isole le produit formé en traitant la masse par l'acide azotique dilué à chaud. On obtient des cristaux noirs, qui, examinés au microscope, laissent découvrir deux constituants distincts : l'un, cristallisé en octaèdres, fortement ferromagnétique, l'autre très faiblement magnétique, cristallisé en aiguilles. On sépare les deux constituants par triage magnétique.

La détermination du point de Curie montre que le constituant ferromagnétique est de la magnétite Fe^3O^4. L'analyse des cristaux en aiguilles donne les résultats suivants :

	Trouvé.			Calculé pour B^2O^3, Fe^2O^3, $4FeO$.
Fe total %	64,2	64,7	64,3	64,8
Fe trivalent	21,6	21,9	21,4	21,6
Fe bivalent	42,6	42,8	42,9	43,2
B	4,18	4,5	4,4	4,24

Ce produit semble donc être un boroferrite ferreux basique, de formule B^2O^3, Fe^2O^3, $4FeO$, inconnu jusqu'à maintenant.

Il est formé d'aiguilles noires d'un bel éclat, de densité 4,50. Son diagramme aux rayons X révèle une structure complexe rappelant celle des ferrites.

Ce corps est inattaquable par l'acide azotique chaud ou froid, quelle que soit la concentration. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque, même à froid; cette attaque est rapide à l'ébullition, même avec l'acide étendu. L'acide sulfurique concentré a une action lente, mais l'acide étendu de son volume d'eau produit une attaque rapide à chaud.

([2]) *Thèse,* Lille, 1933.

Les alcalis, de même que le peroxyde de sodium, à l'état fondu, le désagrègent rapidement.

Il est intéressant de remarquer que le boroferrite que nous avons obtenu possède une formule analogue à celle de l'aluminoferrite de calcium $Al^2O^3, Fe^2O^3, 4CaO$, dont l'existence a été signalée par Hansen, Brownmiller et Bogue ([3]).

OPTIQUE. — *Étude de la durée de vie moyenne des atomes de mercure excités par des fréquences voisines de celles de la résonance.* Note ([1]) de M. **Robert Lennuier**.

Nous avons indiqué ([2]) que les atomes de mercure excités par la raie 2537 Å, fortement renversée au centre de chacune de ses composantes hyperfines, paraissent posséder une durée de passage par leur état excité très inférieure à la durée de vie moyenne normale dans cet état. Poursuivant l'étude de ce phénomène, nous avons tracé les courbes de variation de la polarisation P du rayonnement réémis par les atomes excités, en fonction de l'intensité H du champ magnétique qui leur est appliqué parallèlement à la direction d'observation; dans les expériences dont nous allons donner les résultats, la lumière incidente est naturelle; elle traverse une cuve absorbante remplie de vapeur de mercure dont l'absorption, compte tenu de celle qu'introduit le tube à résonance lui-même, correspond à celle d'une couche de vapeur de mercure de 10^{cm} d'épaisseur sous une pression p que nous avons fait varier de 5.10^{-4} mm à 3.10^{-1} mm. Le calcul théorique ([3]) de la demi-largeur ε du renversement montre que, dans ces conditions, celle-ci est toujours supérieure à $2,7\,(\Delta\nu_D/2)$, $\Delta\nu_D$ étant la largeur Doppler correspondant à la température du tube à résonance lorsque celle-ci est voisine de 15°C. :

$$\frac{\Delta\nu_D}{2} = 0,52.10^9\ \text{sec}^{-1}, \qquad \text{soit}\ 10^{-3}\ \text{Å}.$$

Résultats. — Ces fréquences incidentes donnent lieu à deux types bien distincts d'interactions de la lumière avec les atomes de mercure :

a. une interaction conférant aux atomes excités une durée de vie moyenne τ, que nous avons trouvée égale à $1,0.10^{-7}$ sec, ce qui l'identifie, aux erreurs de mesure près, avec la valeur $1,1.10^{-7}$ sec communément admise pour la durée de vie normale de l'état $^3P_1$ du mercure;

b. une interaction conférant aux atomes excités une durée de vie τ' bien plus courte, *variable avec les fréquences excitatrices, et fonction décroissante de*

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 396.

([1]) Séance du 27 mars 1943.

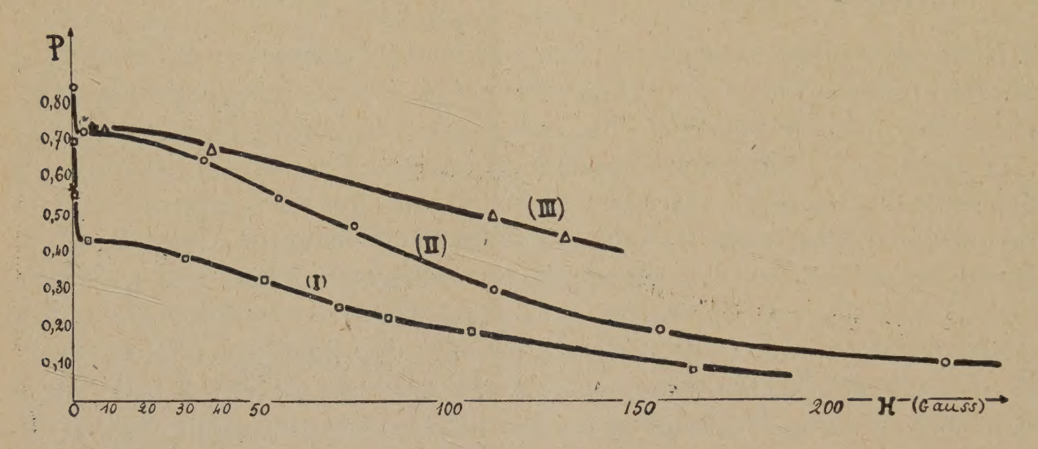
([2]) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 153.

([3]) A. Mitchell and M. Zemansky, *Resonance Radiation and excited Atoms*, Cambridge, 1934, pp. 99 et 321.

l'écart entre ces dernières et le centre de chaque composante hyperfine. Nous avons trouvé par exemple, la pression du tube à résonance étant 10^{-3} mm :

p.		ε.	τ'.
$1,0.10^{-2}$ mm	....	$3,3\frac{\Delta\nu_D}{2}$	$4,4.10^{-10}$ sec
2,7.	....	3,8	3,9.
13,5.	....	$>4,5$	2,4.

La figure ci-dessous reproduit les courbes expérimentales (I), (II), (III), relatives à ces trois valeurs de p.



Ces deux types d'interactions se produisent simultanément, les émissions qui en résultent se superposent, et les fréquences réémises paraissent coïncider, dans un cas comme dans l'autre, avec les fréquences excitatrices. *Mais les importances relatives de ces deux interactions varient considérablement avec p*, ainsi que le montre le tableau suivant donnant, pour quelques valeurs de p, la proportion α du rayonnement dû aux atomes de durée de vie normale τ :

p(mm)...........	5.10^{-4}.	$1,0.10^{-2}$.	$2,7.10^{-2}$.	13.10^{-2}.
ε.............	$2,7\frac{\Delta\nu_D}{2}$	$3,3\frac{\Delta\nu_D}{2}$	$3,8\frac{\Delta\nu_D}{2}$	$>4,5\frac{\Delta\nu_D}{2}$
α.............	0,90	0,57	0,28	0,27

Ces faits expliquent l'allure des courbes de la figure, caractérisées par une chute verticale entre 0 et 2 gauss. La polarisation de l'émission dans son ensemble répond, au degré de précision des mesures, à la loi simple admise comme première approximation

$$P = \alpha\frac{P_0}{1+\left(\frac{e}{m}gH\tau\right)^2} + (1-\alpha)\frac{P'_0}{1+\left(\frac{e}{m}gH\tau'\right)^2} \qquad \left(g=\frac{3}{2}\right).$$

De ces résultats nous avons en outre pu conclure que $P'_0 = 1$. Par contre P_0 a une valeur voisine de celle que l'on déduit de l'effet Zeeman hyperfin du niveau $^3P_1$, compte tenu de la dépolarisation par chocs mesurée par

Keussler ([4]) et du fait que la lumière incidente est naturelle (à 0° nous avons trouvé $P_0 = 0,47 \pm 0,05$).

Il n'est pas possible de mesurer τ' avec précision lorsque p est faible (de l'ordre de 10^{-3} mm), car l'interaction du premier type est alors trop prépondérante.

Ces faits nous paraissent établir d'une manière certaine que la durée du passage de l'atome diffusant par son état excité varie en sens inverse de l'écart entre la fréquence propre de cet atome et la fréquence du rayonnement incident.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du coefficient de diffusion dans le système fer γ-nickel.* Note de M. **Pierre Chevenard**, présentée par M. Léon Guillet.

Pour étudier la diffusion métallique à l'état solide, on peut recourir à des méthodes *directes* ou *indirectes* ([1]). Dans les premières on détermine la concentration c de la solution solide au voisinage d'une surface isochimique d'abscisse x après un recuit de durée t à la température Θ, alors que les dernières font appel à la variation d'une propriété globale ou moyenne d'un agrégat. L'attention a déjà été attirée ([2]) sur les avantages de la méthode thermomagnétique utilisée comme méthode indirecte et appliquée à des *multilames;* une nouvelle élaboration des courbes aimantation-température, basée sur la mesure précise du point de Curie le plus élevé, fait apparaître la méthode thermomagnétique sous un nouvel aspect et conduit à déterminer le coefficient de diffusion dans le système fer γ-nickel.

En effet la température de ce point de Curie fait connaître la teneur en nickel au cœur des lamelles les plus riches, et les conditions d'une *méthode directe* se trouvent réalisées : $\Theta = \text{const.}$; $x = \text{const.}$; $c = f(t)$. Ayant obtenu la courbe $c = f(t)$, on peut évaluer le coefficient D défini par l'équation de diffusion $\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial x^2)$, et même étudier la variation de D avec la concentration.

Les expériences ont porté sur un agrégat multilame formé de deux ferronickels à 37,7 et à 49,1 % Ni, aux lamelles paires et impaires d'égale épaisseur. Dès le début de la diffusion, la teneur en nickel tombe à la moyenne 43,4 % le long des surfaces de soudure de la multilame, et elle s'y maintient.

Dans ces conditions le présent problème a pour analogue un problème de conduction thermique déjà résolu : une lame chauffée uniformément étant plongée dans un liquide froid, quelle est, dans le temps, la variation de la température à mi-épaisseur ? Prenons pour origine des concentrations celle de l'agrégat homogénéisé; appelons c_0 la concentration initiale des lamelles les

---

([4]) *Annalen der Phys.*, **82**, 1927, p. 813.

([1]) P. Chevenard et A. Portevin, *Comptes rendus,* **207**, 1938, p. 71.

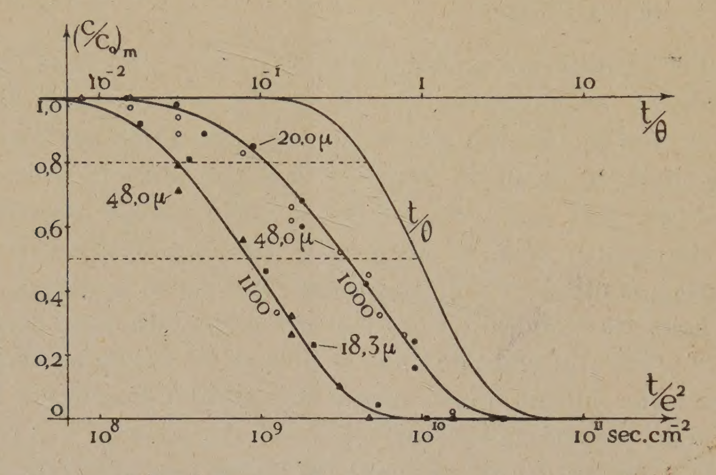
([2]) P. Chevenard et X. Waché, *Comptes rendus,* **212**, 1941, p. 612; **217**, 1943, p. 691.

plus riches, désignons par $\mathbf{e}$ l'épaisseur des lamelles et par θ une durée définie par $\theta = \mathbf{e}^2/\pi^2 D$. Le rapport $(c/c_0)_m$ au cœur des lamelles a pour expression

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_m = \frac{4}{\pi}\left[e^{-\frac{t}{\theta}} - \frac{1}{3}e^{-\frac{9t}{\theta}} + \frac{1}{5}e^{-\frac{25t}{\theta}} - \frac{1}{7}e^{-\frac{49t}{\theta}} + \ldots\right].$$

Sur le diagramme semi-logarithmique, la courbe repérée t/θ représente $(c/c_0)_m$ ainsi calculé, tandis que les deux autres courbes traduisent les résultats d'expériences pour plusieurs épaisseurs de lamelles et pour deux températures de recuit 1000° et 1100° C.

1° Ayant choisi $t/\mathbf{e}^2$ pour abscisses, les points expérimentaux relatifs à une même température se placent sensiblement sur la même courbe. Ainsi, confor-



mément à la théorie de la diffusion, la durée du recuit nécessaire pour atteindre un degré d'homogénéisation donné croît comme le carré de l'épaisseur.

2° Les deux courbes expérimentales 1000° et 1100° sont quasi parallèles et leur distance moyenne coïncide à 5 % près avec celle que prévoit la loi d'Arrhenius en $e^{-Q/RT}$, des expériences antérieures ayant fait connaître la chaleur moyenne de diffusion $Q = 52\,000$ cal/at-g.

3° Les courbes expérimentales $(c/c_0)_m$ et la courbe calculée t/θ ont une parenté d'allure évidente, mais ne sont pas superposables : leur défaut de parallélisme tient à une variation du coefficient D avec la concentration. A une valeur donnée de $(c/c_0)_m$, 0,8 par exemple, correspond sur la courbe calculée $t/\theta = (t/\mathbf{e}^2)\pi^2 D = 0,46$ et, sur la courbe expérimentale de 1000°,

$$\frac{t}{\mathbf{e}^2} = 10,8.10^8 \text{ sec-cm}^{-2}, \quad \text{d'où} \quad D = 0,44.10^{-10} \text{ cm}^2\text{-sec}^{-1}.$$

Pour $(c/c_0)_m = 0,5$, on obtient une valeur plus faible,

$$D = 0,28.10^{-10} \text{ cm}^2\text{-sec}^{-1}.$$

4° Il est intéressant de rapprocher ces résultats de la valeur de D, calculée d'après la formule de Dushman et Langmuir $D = (Q\delta/Nh)\,e^{-Q/RT}$. La distance δ de deux atomes voisins est ici 2,53 Å; N, h et R sont respectivement les

constantes d'Avogadro, de Planck et des gaz parfaits. On trouve

$$D = 1,6.10^{-10}\ \text{cm}^2\text{-sec}^{-1},$$

soit 3,6 fois le premier des chiffres expérimentaux.

Ce désaccord, explicable en partie par le caractère hypothétique de la théorie de Dushman et Langmuir, peut avoir aussi pour cause une variation de la chaleur Q avec la concentration : il suffirait de porter Q à 56800 cal/at-g pour faire concorder les deux nombres.

5° Au moyen des données qui précèdent, il est possible de chiffrer l'extraordinaire lenteur de la diffusion aux basses températures dans le système fer γ-nickel. Supposons des lamelles ayant pour épaisseur cinq espaces interatomiques seulement (12,7 Å) et calculons le temps nécessaire à 0° C. pour réduire de moitié l'indice d'hétérogénéité initial : on trouve plus de 500 milliards de milliards de siècles! Comme la dilatation de l'invar exempt de carbone s'effectue sans hystérésis thermique, même au-dessous de 0°, il faut définitivement proscrire les théories des ferronickels réversibles qui font intervenir des réactions entre phases.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de la conversion catalytique du méthane par combustion ménagée.* Note de MM. **Charles Eichner**, **Marcel Perrin** et **Marcel Prettre**.

Il est généralement admis que la transformation du méthane en oxyde de carbone et hydrogène par action d'une dose limitée d'oxygène se produit sensiblement selon l'équation

(1) $$2CH^4 + O^2 = 2CO + 4H^2, \qquad \Delta H^\circ_0 = -22440 \text{ cal-g.}$$

Mais une telle réaction ne peut se produire en phase homogène, c'est-à-dire dans la flamme, sans dissociation d'une partie du méthane en ses éléments. Il faut utiliser une masse de contact pour éviter cette décomposition.

L'analyse thermique d'une colonne de catalyseur, initialement portée à une température uniforme, nous a montré que l'envoi du mélange réactionnel sur cette colonne entraîne une élévation de température au voisinage du point d'entrée des gaz et une baisse de température au delà. La transformation se produit donc en deux étapes. Une réaction exothermique de combustion est suivie par une réaction endothermique qui ne peut être que la conversion du méthane restant par ses produits d'oxydation complète, vapeur d'eau et gaz carbonique. Nous avons constaté aussi que, sur tout catalyseur, les gaz sortants titrent en dessous de 1000° C. des doses de méthane bien supérieures à celles qui résulteraient de la réalisation de l'équilibre (1). Les réactions catalytiques de combustion, susceptibles de fournir un agent au moins de conversion, ne peuvent être que

(2) $$CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O_{(g)}, \qquad \Delta H^\circ_0 = -142204 \text{ cal},$$

(3) $$2CH^4 + 3O^2 = 2CO + 4H^2O_{(g)}, \qquad -136656$$

(4) $$CH^4 + O^2 = CO^2 + 2H^2 \qquad -77989.$$

Puis la conversion du méthane restant est le fait des deux équilibres simultanés et indépendants

$$(5)\qquad CH^4 + H^2O_{(g)} = CO + 3H^2, \qquad \Delta H_0^\circ = +45893 \text{ cal},$$
$$(6)\qquad CO + H^2O_{(g)} = CO^2 + H^2, \qquad -9661.$$

Le rendement limité de la réaction (5) en dessous de 1000° explique la présence de doses notables de méthane dans les gaz sortants.

Il est aisé de calculer *a priori* la composition de la phase gazeuse résultant des équilibres (5) et (6) après consommation de tout l'oxygène d'un mélange initial donné par une des réactions (2), (3) ou (4) que l'on peut utiliser indifféremment d'après le principe de l'état initial et de l'état final. Nous avons employé, pour ce calcul, les variations d'enthalpie au zéro absolu mentionnées après chaque équation ([1]), et les énergies libres molaires publiées par Pitzer ([2]) et calculées à partir des données spectrales. Le système de deux équations, obtenu par application de la loi d'action des masses aux réactions (5) et (6), a été résolu par approximations successives.

Dans certaines conditions de température et de temps de contact, un catalyseur actif fournit un mélange gazeux dont la composition est en bon accord avec les résultats calculés *a priori*, comme le montrent les chiffres du tableau suivant :

Température (°C.).....	870.	860.	790.	775.	725.
Mélange initial, O^2-CH^4	0,53	0,54	0,56	0,54	0,53
Méthane % calculé.....................	0,80	0,70	1,75	2,45	5,15
» trouvé.....................	0,70	0,75	1,90	2,30	4,95
Hydrogène % calculé	65,55	65,45	64,20	63,75	61,65
» trouvé.................	65,70	64,70	64,00	64,40	61,80
Oxyde de carbone % calculé..........	32,80	32,70	31,80	31,50	29,80
» trouvé	32,80	33,50	32,35	31,35	30,60
Gaz carbonique % calculé.............	0,85	1,15	2,20	2,05	3,15
» trouvé	0,70	1,05	2,00	2,00	2,90
Vapeur (% supplémentaire) calculé...	2,02	2,60	3,90	3,55	4,55
» trouvé....	2,97	3,11	4,66	4,25	4,10

Mais l'intérêt principal de ce travail réside dans la confrontation des résultats du calcul avec ceux des essais dans lesquels les équilibres de conversion ne sont pas atteints. Le mélange gazeux final titre alors un excès des agents de conversion produits par la réaction de combustion qu'il est ainsi possible d'identifier.

Dans presque tous les cas, c'est la combustion complète selon (2) qui se produit. Les gaz sortants titrent à la fois un excès de vapeur d'eau et de gaz carbonique quand l'équilibre n'est pas atteint. C'est ce qui ressort des chiffres ci-après :

([1]) D'après les données de Rossini, *Chem. Rev.*, **27**, 1940, p. 1.

([2]) *Loc. cit.*, p. 39.

Température (°C).....	858.	830.	815.	808.	807.
Mélange initial, O^2-CH^4..........	0,53	0,51	0,53	0,55	0,59
Gaz carbonique % calculé..........	0,95	0,82	1,35	1,60	2,35
» trouvé..........	1,35	2,60	3,95	5,85	6,80
Vapeur d'eau % calculé..........	2,10	1,65	2,50	3,15	4,40
» trouvé..........	3,50	7,50	8,15	11,25	13,50

Cependant quelques masses de contact provoquent la combustion selon (3), la vapeur d'eau étant en excès dans les gaz sortants, alors que le gaz carbonique est en défaut. Par contre aucune expérience n'a fourni simultanément plus de gaz carbonique et moins de vapeur d'eau qu'il n'en est prévu à l'équilibre, ce qui autorise à rejeter la réaction (4) de combustion.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des thiohydantoïnes disubstituées en 5.5. Comparaison entre les cycles sulfoxotriazinique et thiohydantoïnique.* Note de MM. **Eugène Cattelain** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

H. Biltz ([1]) a montré que la diphényl-5.5 thiohydantoïne (I), traitée en milieu alcalin par le chlorure de benzyle, conduisait au dérivé monobenzylé-2 (II)

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NH \\ \quad (4)\quad (1)\quad (1)(2)(3) \quad \rangle C-SH \\ CO \qquad\quad N \end{array} \xrightarrow{ClCH^2C^6H^5} \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NH \\ \quad (II) \quad \rangle CS-CH^2C^6H^5 \\ CO \qquad\quad N \end{array}$$

L'un de nous ([2]), étudiant les propriétés des sulfoxotriazines (III), hétérocycle découvert par J. Bougault et L. Daniel ([3]), a constaté que ces composés : 1° donnaient, par alcoylation directe, des dérivés thioalcoylés (IV) susceptibles de s'hydrolyser facilement sous l'action des acides dilués avec formation de la dioxotriazine correspondante (V) et libération d'alcoylmercaptan :

$$R-C\begin{array}{l} N \quad NH \\ (III) \\ CO \quad N \end{array}C-SH \xrightarrow{R_1X} R-C\begin{array}{l} N \quad NH \\ (IV) \\ CO \quad N \end{array}C-SR_1 \xrightarrow{H^2O} R-C\begin{array}{l} N \quad NH \\ (V) \\ CO \quad NH \end{array}CO + R_1-SH;$$

2° pouvaient subir une deuxième alcoylation donnant naissance au dérivé dialcoylé-2.3 (VI), lui-même susceptible d'être hydrolysé avec formation du dérivé monoalcoylé-2 de la dioxotriazine (VII) et libération d'alcoylmercaptan :

$$R-C\begin{array}{l} N \quad NH \\ \\ CO \quad N \end{array}C-SR_1 \xrightarrow{R_2X} R-C\begin{array}{l} N \quad NR_2 \\ (VI) \\ CO \quad N \end{array}C-SR_1 \xrightarrow{H^2O} R-C\begin{array}{l} N \quad NR_2 \\ (VII) \\ CO \quad NH \end{array}CO + R_1-SH.$$

L'analogie des hétérocycles thiohydantoïnique (I) et sulfoxotriazinique (III)

([1]) *Ber. d. chem. Ges.*, **42**, 1909, p. 1795.

([2]) E. Cattelain, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 998; **208**, 1939, p. 1912.

([3]) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 151.

nous a amenés à appliquer les mêmes réactions aux thiohydantoïnes. Partant de la diphényl-5.5 thiohydantoïne, nous avons préparé d'une part divers dérivés monoalcoylés-2 (II) dont l'hydrolyse, au moyen des acides dilués, a conduit à la diphényl-5.5 hydantoïne (VIII),

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NH \\ \boxed{\quad (II) \quad} \!\!>\!\! C{=}SR \\ CO \qquad\quad N \end{array} \xrightarrow{H^2O} \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NH \\ \boxed{\quad (VIII) \quad} \!\!>\!\! CO + R{-}SH \\ CO \qquad\quad NH \end{array}$$

et d'autre part les dérivés dialcoylés-1.2 (IX) par action directe des halogénures d'alcoyle sur les dérivés monoalcoylés-2 (II); ces dérivés disubstitués ont fourni, par hydrolyse, les dérivés monoalcoylés-1 de la diphényl-5.5 hydantoïne (X). Dans les deux cas, il y a libération d'alcoylmercaptan :

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NH \\ \boxed{\quad (II) \quad} \!\!>\!\! C{=}SR \\ CO \qquad\quad N \end{array} \xrightarrow{R_1X} \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NR_1 \\ \boxed{\quad (IX) \quad} \!\!>\!\! C{=}SR \\ CO \qquad\quad N \end{array} \xrightarrow{H^2O} \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \quad NR^1 \\ \boxed{\quad (X) \quad} \!\!>\!\! CO + R{-}SH. \\ CO \qquad\quad NH \end{array}$$

Nous avons préparé, suivant les mêmes techniques, différents dérivés monoalcoylés-2 et dialcoylés-1.2 de la dianisyl-5.5 thiohydantoïne.

En résumé, les deux hétérocycles présentent une grande analogie de réactions. Dans les conditions décrites, ils réagissent tous deux sous forme thiolique et non thiocétonique. L'énolisation s'effectue aux dépens de l'atome d'hydrogène situé en position 3. En effet les dérivés monoalcoylés de la diphényl-5.5 hydantoïne, obtenus par hydrolyse des dérivés dialcoylés-1.2, sont différents des dérivés monoalcoylés-3 de la diphényl-5.5 hydantoïne obtenus soit par alcoylation directe de cette dernière, soit par condensation des urées monosubstituées avec le benzile. La labilité des atomes d'hydrogène intranucléaires 2.4 (sulfoxotriazinique) et 1.3 (cycle thiohydantoïnique) est donc comparable.

Composés nouveaux préparés.

				F
1° Diphényl-5.5 thiohydantoïne....	Dérivé	monométhylé-2	$C^{16}H^{14}ON^2S$	205°
	»	monoéthylé-2	$C^{17}H^{16}ON^2S$	180
	»	diméthylé-1.2	$C^{17}H^{16}ON^2S$	175
	»	diéthylé-1.2	$C^{19}H^{20}ON^2S$	97
	»	dibenzylé-1.2	$C^{29}H^{24}ON^2S$	84
2° Diphényl-5.5 hydantoïne	»	monométhylé-1	$C^{16}H^{14}O^2N^2$	215
	»	monoéthylé-1	$C^{17}H^{16}O^2N^2$	145
	»	monobenzylé-1	$C^{22}H^{18}O^2N^2$	146
3° Dianisyl-5.5 thiohydantoïne....	»	monobenzylé-2	$C^{17}H^{16}O^3N^2S$	148
	»	dibenzylé-1.2	$C^{31}H^{28}O^3N^2S$	131
4° Dianisyl-5.5 hydantoïne........	»	monobenzylé-1	$C^{24}H^{22}O^4N^2$	150

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stabilité du cycle lactonique des phtalides et sur les acides-alcools correspondants.* Note de MM. **Jean Vène** et **Yves Graff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre général d'une étude comparée des séries phtalique et camphorique, nous nous sommes proposé d'étudier la stabilité du cycle lactonique de la phtalide et de différentes phtalides substituées et d'essayer d'isoler les acides-alcools correspondants.

I. Après avoir préparé la carboxyphtalide (I) par la méthode de L. Seekles ([1]) (action de CNK sur l'acide-aldéhyde *o*-phtalique), nous avons cherché à obtenir le diacide-alcool correspondant, acide *o*-carboxyphénylglycolique (II), par ouverture sodique du cycle lactonique, puis exacte acidification; malgré plusieurs essais, faits dans diverses conditions, nous sommes toujours retombés sur le produit de départ. Mais, au cours de la préparation de (I), un précipité qui n'avait pas été signalé par Seekles se forme dans l'acidification de l'ensemble (CNK + acide-aldéhyde phtalique), lorsqu'on a soin de ne pas dépasser l'acidité au rouge Congo; nous avons pu l'identifier comme étant l'amide *o*-car-

$$C^6H^4\begin{cases}CH-CO\,OH\\ \quad\rangle O\\ CO\end{cases}\ \text{(I)}\qquad C^6H^4\begin{cases}CH\,OH\text{-}CO\,OH\\ CO\,OH\end{cases}\ \text{(II)}\qquad C^6H^4\begin{cases}CH\,OH\text{-}CO\,NH^2\\ CO\,OH\end{cases}\ \text{(III)}\qquad C^6H^4\begin{cases}CH-CO\,NH^2\\ \quad\rangle O\\ CO\end{cases}\ \text{(IV)}$$

boxyphénylglycolique (III), F 63-64° (bain de Hg). C'est un composé peu stable se transformant spontanément et assez rapidement en sa lactone, la carboxamide-phtalide (IV); la transformation est encore plus rapide dans le vide sulfurique qu'à l'air libre : ce corps doit donc être préparé peu de temps avant son utilisation. Cette transformation constitue d'ailleurs un nouveau mode de préparation de la carboxamide-phtalide, antérieurement obtenue par une voie différente ([2]) : il suffit d'employer la méthode de Seekles citée plus haut, mais en se plaçant à une température voisine de 15°, au lieu d'opérer à 0°.

Nous avons d'autre part essayé sans succès d'obtenir la cyano-phtalide : en particulier la cyclisation de (III), effectuée en présence de déshydratants tels que $SOCl^2$ ou $(CH^3CO)^2O$, ne s'accompagne pas, comme dans la série camphorique ([3]) de la déshydratation de la fonction amide; une fois la cyclisation effectuée, la fonction amide s'avère alors, comme dans la série camphorique, d'une grande stabilité.

L'acide-alcool correspondant à la phtalide n'a pu lui non plus être isolé, alors que les acides hydroxycampholiques avaient pu être précédemment obtenus à l'état pur ([4]).

([1]) *Rec. trav. chim. Pays-Bas,* **43**, 1924, p. 336.

([2]) Tcherniack, *J. Chem. Soc.*, **109**, 1916, p. 1239.

([3]) J. Vène, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 846.

([4]) F. Salmon-Legagneur et J. Vène, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **4**, 1937, p. 448. On y trouvera notamment les références des principales études antérieurement effectuées sur le stabilité des cycles lactoniques.

II. Utilisant une technique analogue à celle mise en œuvre auparavant dans l'étude des campholides ([4]), nous avons étudié la vitesse d'ouverture, par la soude, du cycle lactonique des phtalides.

Nous avons d'abord opéré sur la phtalide non substituée; des séries d'expériences faites en solution aqueuse, à la concentration 4 N/1000 et aux températures de 0°, 18° et 48°, nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Tandis que pour les α- et β-campholides la transformation est fortement limitée (à 0°, 39 à 40 % transformée pour l'α, 11,5 à 12 % pour la β), elle est presque complète pour la phtalide (à 0°, 91 % transformée).

2° A une même température, le cycle de la phtalide s'ouvre plus rapidement que celui des campholides : ainsi, à 0°, au bout de 9 heures, la transformation atteint 76 % pour la phtalide, 38 % pour l'α-campholide et 11,4 % pour la β-campholide. A 48°, la différence est encore plus sensible, au bout de 2 heures 30 par exemple, la transformation porte sur 95 % de phtalide et sur 13 % seulement de β-campholide.

3° La loi des réactions du second ordre s'applique sensiblement à l'ouverture du cycle de la phtalide; la constance k_2 a pour valeur moyenne : $6,8.10^{-4}$ à 0°, 35.10^{-4} à 18°, 170.10^{-4} à 48°; pour la β-campholide, au stade de la réaction où la loi du second ordre s'applique, k_2 est égal à $0,48.10^{-4}$ ([5]) à 48°.

Les expériences faites ensuite sur la carboxy-phtalide (I) ont montré que, contrairement à ce qui se produit dans le cas de la β-campholide, la substitution de COOH dans le cycle lactonique n'augmente pas beaucoup la stabilité de ce cycle : $k_2 = 33,7.10^{-4}$ à 18°, 128.10^{-4} à 48°. L'influence de la substitution du groupement amide est par contre beaucoup plus grande : le cycle de la carboxamide-phtalide s'ouvre bien plus rapidement que celui de la phtalide (à 48°, 86 % sont déjà transformés en 6 minutes), mais cette fois la loi des réactions du second ordre ne s'applique plus du tout : il en était de même pour la β-carboxamide-β-campholide.

Enfin l'amide carboxyphénylglycolique (III) se lactonise assez rapidement en solution aqueuse à 48° : la réaction semble tendre vers une limite correspondant à 72 % environ de produit cyclisé; dans des conditions semblables, l'amide carboxycamphocéaneglycolique ne présente aucune tendance à la cyclisation.

Nous publierons ailleurs les résultats détaillés de nos expériences, que nous nous proposons d'étendre à d'autres phtalides substituées.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'acide sulfurique et de l'oxyde d'éthyle.* Note de M. **Albert Tian**, présentée par M. Charles Fabry.

Le mélange d'éther et d'acide sulfurique s'accompagne d'un grand effet thermique et d'une forte contraction, ce qui paraît dénoter une réaction chimique. L'étude du partage de l'éther entre cet acide et un solvant non

---

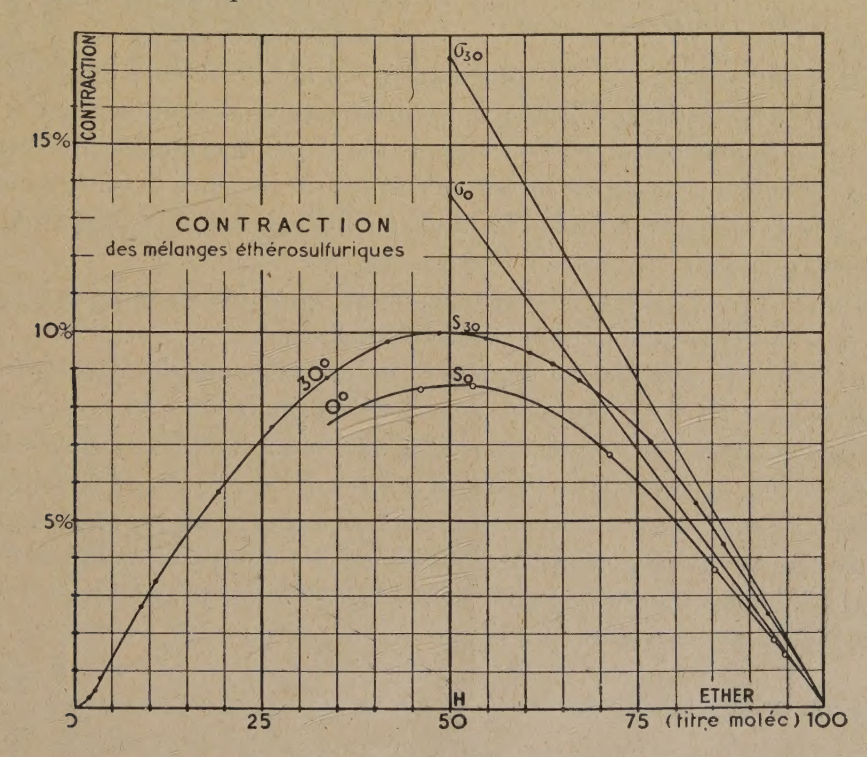
([5]) J. Vène, *Ann. Chim.*, 11e série, 10, 1938, p. 241.

miscible à lui m'a conduit à la même conclusion et prouve en outre que la réaction est réversible [1]. Je me suis proposé de confirmer et de préciser ce résultat en utilisant les phénomènes que détermine le mélange de ces réactifs.

I. *Contraction*. — J'ai complété les mesures déjà faites par J.-R. Pound [2] à 30°, par d'autres à 0°. Si l'on admet que la contraction soit liée au seul phénomène chimique, on peut établir que la réaction se fait en proportions équi-moléculaires et est réversible.

En effet les courbes ci-dessous, donnant la contraction en fonction du titre moléculaire, présentent un maximum pour la teneur 50 %, ce qui, dans l'hypothèse faite, montre que l'union se fait molécule à molécule.

D'autre part, si la réaction était complète, la contraction croîtrait linéairement jusqu'au maximum, pour lequel il n'y a aucun excès de l'un des réactifs, puis diminuerait, encore linéairement, jusqu'à zéro. La courbe représentative serait donc formée de deux segments de droite. Or son sommet est arrondi, tant à 0° qu'à 30°, ce qui ne peut s'expliquer que par la dissociation du composé.



Enfin, comme on peut prévoir la contraction relative à la combinaison complète, il est possible d'en déduire la quantité du composé formé, en équilibre avec ses produits de dissociation.

Si, en effet, un des réactifs est en grand excès, la réaction doit être pratiquement complète, fait que confirment l'absence de vapeur d'éther des mélanges pauvres en ce corps (j'ai pu faire le vide cathodique sur une solution sulfurique à 2 %) et l'impossibilité d'en extraire

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **10**, 1943, p. 410.

(2) *Transactions*, **99**, 1911, p. 698.

l'éther par agitation avec un solvant non miscible. Dans ces conditions, les tangentes aux extrémités des courbes doivent donner, par les ordonnées de leurs points de rencontre, σ_0 et σ_{30}, les contractions déterminées à 0° et à 30° par la formation complète du composé. En fait, à cause d'une petite perturbation due à la présence d'un peu de SO^3 libre dans l'acide à 100 %, il vaut mieux déterminer les points σ par la rencontre de la verticale d'abscisse 50 avec les tangentes au point 100. Du rapport $S\sigma : H\sigma$ on déduit, pour chaque température, le taux de dissociation.

J'ai trouvé ainsi, à 0°, 37 %. Les contractions sont plus grandes à 30°, ce qui peut sembler en contradiction avec le fait que, le composé étant exothermique, sa dissociation devrait être plus accentuée. Pound avait déjà constaté cette anomalie en comparant les contractions à 20° et 30°, ce qui lui avait paru contraire à l'hypothèse de la formation d'un composé. Cette conclusion n'est pas valable : ce n'est pas la valeur absolue de la contraction qui mesure la fraction combinée, mais la contraction relative, comme on vient de le voir. Précisément on trouve, à 30°, un taux de dissociation de 43,2 % supérieur au précédent.

II. *Chaleur de mélange.* — La courbe relative à la calorimétrie des mélanges, à 17°, a exactement la même forme que les précédentes, avec un maximum pour le même titre moléculaire. Si l'on admet que l'effet thermique (qui est très grand) est d'origine chimique, on arrive encore, au bénéfice des mêmes observations, aux mêmes conclusions; le taux de dissociation à 17°, 39,6 %, est notamment en accord avec les nombres précédents.

En résumé, on doit admettre l'existence d'une combinaison équimoléculaire dont 40 % sont dissociés à la température ordinaire.

Ce taux élevé de dissociation explique que ce composé n'ait pu être isolé. Il est intéressant aussi de signaler sa destruction immédiate et complète par l'eau en grand excès : on retrouve en effet, par la méthode de dosage récemment donnée ([3]), la totalité de l'éther. Ce fait confirme qu'il ne se fait pas, à froid, conformément aux expériences de Scholvien (*Pharm. Zentralblatt*, 31, p. 605; *Chem. Ind.*, 14, p. 114), de sulfate acide d'éthyle. Le composé formé est vraisemblablement un sulfate acide de diéthyloxonium $SO^4H[O(C^2H^5)^2H]$, ainsi que l'a supposé Aschan ([4]).

La séance est levée à 15^h35^m.

L. B.

([3]) A. Tian, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 351.
([4]) *Chem. Zentralblatt*, 1, 1919, p. 935.